

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Kouji YAMAZAKI, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **May 20, 2004**

For: **SEPARATOR FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR, ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR, AND MANUFACTURING METHOD OF SEPARATOR FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: May 20, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-146935, filed May 23, 2003


In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,
HANSON & BROOKS, LLP


Daniel A. Geselowitz, Ph.D.
Agent for Applicants
Reg. No. 42,573

DAG/jaz
Atty. Docket No. **040218**
Suite 1000
1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 5月23日

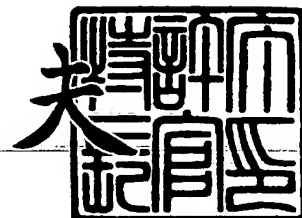
出願番号
Application Number: 特願2003-146935
[ST. 10/C]: [JP2003-146935]

出願人
Applicant(s): 株式会社 マーレ テネックス
本田技研工業株式会社
阿波製紙株式会社

2004年 4月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3027595

【書類名】 特許願

【整理番号】 H102392201

【提出日】 平成15年 5月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/02
H01G 9/155

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市の場 1 丁目 1 7 - 1 4

【氏名】 山碕 弘二

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県富士見市勝瀬 1 4 1 6

【氏名】 鈴木 光俊

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 野口 実

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号
株式会社本田技術研究所内

【氏名】 駒澤 映祐

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県徳島市東大工町 3 - 1 6 阿波製紙株式会社内

【氏名】 長尾 浩志

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県徳島市東大工町 3 - 1 6 阿波製紙株式会社内

【氏名】 松田 礼生

【特許出願人】

【識別番号】 000151209

【氏名又は名称】 株式会社 マーレ テネックス

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000116404

【氏名又は名称】 阿波製紙株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064414

【弁理士】

【氏名又は名称】 磯野 道造

【電話番号】 03-5211-2488

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0300157

【包括委任状番号】 9713945

【包括委任状番号】 0300158

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用セパレータ及び電気二重層キャパシタ並びに電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維と、前記繊維の表面に添着されたヒドロゾルを形成する無機化合物とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項 2】 前記無機化合物を 1 質量%以上 20 質量%以下含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項 3】 前記無機化合物は、粒状無機化合物を含んでなり、当該粒状無機化合物の粒子径は、1 nm 以上 500 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項 4】 前記繊維は少なくともガラス繊維を含み、前記無機化合物と前記ガラス繊維との合計が、10 質量%以上 50 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータ。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータを備えたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】 電気二重層キャパシタ用セパレータを製造する方法であって、

(a) 繊維と、ヒドロゾルを形成し分散した無機化合物とを混合する混合工程と、

(b) 前記混合した繊維と無機化合物とを抄紙する抄紙工程と、を備えたことを特徴とする電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層キャパシタ用セパレータ及び電気二重層キャパシタ並びに電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

電気二重層キャパシタは、電気二重層コンデンサとも呼ばれ、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れ、且つ急速充電が可能であることから、電子機器のバックアップ電源、車載のバッテリー（エネルギーバッファ）などの用途に使用されている。

【0003】

電気二重層キャパシタの概略について、図6を参照して説明する。

図6は、電気二重層キャパシタの基本構成を模式的に示す断面図である。

電気二重層キャパシタ101は、図6に示すように、容器102と、その容器102内に電気二重層キャパシタ用セパレータ（以下、「セパレータ」と略称することもある）103を挟んで配置される1対の分極性電極104、104と、1対の集電体105、105とが収納された構成を有している。そして、容器102内には、イオン導電性の電解液が注入されている。電気二重層キャパシタ101は、固体である分極性電極104、104への電解液のイオンの吸脱着により、分極性電極104、104と電解液との界面で発生する電荷（図6において、+及び-で示す）を誘電体として充電・放電を繰り返す、いわゆる二次電池である。

【0004】

そして、セパレータ103には、セパレータ103の両側に配置される分極性電極104、104間で漏電が発生しないようにするための絶縁性と、注入される電解液中のイオンが分極性電極104、104間を自在に移動できるように電解液に対する高い濡れ性と、例えば、巻回型の電気二重層キャパシタ等に多く収容可能なために薄さ等が必要とされる。

【0005】

従来、電気二重層キャパシタ用セパレータとしては、オレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等）や、セルロース、ポリエステル、アラミド等の繊維を混合、抄紙して得られる混抄紙が用いられてきた（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照）。

【0006】

さらに近年では、電気二重層キャパシタを大容量とするために、電解液の溶媒として耐電圧の大きいプロピレンカーボネート等の有機溶媒が使用されている。このような電気二重層キャパシタの製造工程では、さらに耐電圧及びエネルギー密度を高くするために、耐電圧が低く電気分解を起こし易い水分を完全に除去し、電極、セパレータ等を十分に乾燥した後に電解液が注入される。

したがって、大容量の電気二重層キャパシタで使用されるセパレータは、乾燥工程に耐え得るために十分な耐熱性を有することが望ましく、一般に、耐熱性を有するアラミド繊維やポリエステル繊維より形成されるセパレータが、広く生産され使用されている。

【0007】

ところが、アラミド繊維やポリエステル繊維（例えば、ポリエチレンテレフタレート）等はベンゼン環を含む芳香族系の合成繊維である。したがって、この芳香族系の合成繊維が有する疎水性が影響し、セパレータは、親水性の強いプロピレンカーボネート等を溶媒とする電解液に対して濡れ性が低くなってしまうという問題があった。

【0008】

この問題を解決するため、本願発明者は鋭意研究の結果、ガラス繊維を一定の割合で芳香族系の合成繊維に添加、混合、抄紙して、ガラス繊維を含ませたことにより電解液に対して高い濡れ性を有するセパレータを製造できることを見出し、特許出願に至っている（特願 2002-370872 号）。

【0009】

【特許文献 1】

特開平 9-31883 号公報（第 3-5 頁）

【特許文献 2】

特開 2001-244150 号公報（第 4-5 頁）

【特許文献 3】

特開 2001-185455 号公報（第 3-5 頁）

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、図 7 に示すように、ガラス繊維 4' がセパレータ 1' に多量に含まれるとセパレータ 1' 内に、近傍のガラス繊維 4'、4' 同士、またはガラス繊維 4'、アラミド繊維 2'、ポリエステル繊維 3' とが相互に接触し、バインダ（図示しない）により結合した複数の結合部分 10' が生じる。なお、図 7 は、アラミド繊維 2' とポリエステル繊維 3' とガラス繊維 4' とを含んでなる従来の電気二重層キャパシタ用セパレータ 1' を拡大して模式的に示す図面である。

【0011】

また、ガラス繊維 4' は硬質であり伸縮性に乏しい材料である。よって、セパレータ 1' に複数の結合部分 10' が存在すると、セパレータ 1' 自体が、柔軟性、伸縮性に欠けたものになってしまう傾向があった。

したがって、例えば、巻回型の電気二重層キャパシタを製造するときに、セパレータ 1' を巻回しにくいなど加工性が悪く、生産性に課題を残していた。

【0012】

さらに、ガラス繊維 4' を含むセパレータ 1' であっても、主としてセパレータ 1' に含まれる芳香族系のアラミド繊維 2'、ポリエステル繊維 3' の疎水性が強く影響し、親水性のセルロース等からなるセパレータと比較して、電解液に対する濡れ性は低いという問題があった。

【0013】

そこで、本発明は、電解液に対する濡れ性が好適であり、且つ、柔軟性を有する電気二重層キャパシタ用セパレータ、及びこれを備えた電気二重層キャパシタ、並びに電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法を提供することを課題とする。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

前記課題を解決するための手段として請求項 1 に係る発明は、繊維と、前記繊維の表面に添着されたヒドロゾルを形成する無機化合物とを含んでなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用セパレータである。

【0015】

ここで、「ヒドロゾルを形成する無機化合物」とは、当該無機化合物が水を分散媒としてゾルを形成可能であることを意味する。すなわち、このヒドロゾルを形成する無機化合物が、セパレータに含まれた状態で、ヒドロゾルを形成しているか否かを限定するものではない。

また、「ヒドロゾル」とは、水を分散媒として、固体（無機化合物）を分散粒子とすること、すなわちコロイド（コロイド溶液ともいわれる）である。このようなヒドロゾルを形成する無機化合物としては、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）等が挙げられる。したがって、電気二重層キャパシタ用セパレータは、シリカ及びアルミナのうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

また「繊維」は、電気二重層キャパシタ用セパレータに適用可能な繊維であれば、その種類は特に限定されない。繊維としては、例えば、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ガラス繊維、セルロース、フッ素繊維、PPS繊維（ポリフェニレンサルファド繊維）等が挙げられる。

さらに、「添着」とは、添えて付けることの意味であり、「繊維の表面に添着した無機化合物」とは、例えば、後記する実施形態では、繊維の表面に無機化合物が固着していることを意味する。

【0016】

このような電気二重層キャパシタ用セパレータによれば、ヒドロゾルを形成する無機化合物が含まれていることにより、親水性の強いプロピレンカーボネート等の電解液溶媒に対して好適な濡れ性とすることができる。

また、無機化合物は繊維の表面に添着し、さらに、繊維の表面に適宜な間隔で添着していることが好ましい。

したがって、電気二重層キャパシタ用セパレータとしての柔軟性、伸縮性が失われることはなく、容易に巻回することができる。また、電解液の濡れ性をより高め、保液率等の性能も向上させることができる。

【0017】

請求項2に係る発明は、前記無機化合物を1質量%以上20質量%以下含むことを特徴とする請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータである。

【0018】

このような電気二重層キャパシタ用セパレータによれば、セパレータの繊維表面のほぼ全域に、適宜な間隔をあけて無機化合物が添着されることにより、無機化合物の表面積は大きくなる。したがって、親水性の強いプロピレンカーボネート等の電解液溶媒は、表面積が大きく、親水性に優れた無機化合物に保持される。よって、電気二重層キャパシタ用セパレータは、好適な濡れ性を発揮することができる。

【0019】

請求項3に係る発明は、前記無機化合物は、粒状無機化合物を含んでなり、当該粒状無機化合物の粒子径は、1 nm以上500 nm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータである。

【0020】

このような電気二重層キャパシタ用セパレータによれば、1 nm以上500 nm以下の粒状無機化合物が繊維表面に添着され、無機化合物と繊維表面との総表面積は格段に増加する。したがって、電気二重層キャパシタ用セパレータは、親水性の強いプロピレンカーボネート等の電解液溶媒に対して、好適な濡れ性とすることができる。

【0021】

請求項4に係る発明は、前記繊維は少なくともガラス繊維を含み、前記無機化合物と前記ガラス繊維との合計が、10質量%以上50質量%以下であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータである。

【0022】

このような電気二重層キャパシタ用セパレータによれば、親水性の強いプロピレンカーボネート等の電解液溶媒に対して、さらに好適な濡れ性とすると共に、良好な機械的強度を有することができる。

【0023】

請求項5に係る発明は、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ用セパレータを備えたことを特徴とする電気二重層キャパシタで

ある。

【0024】

このような電気二重層キャパシタによれば、電解液溶媒に対して好適な濡れ性である電気二重層キャパシタ用セパレータを備えているので、分極性電極の間に電解液中のイオンの移動が活発にきめ細かく行われるようになり、好適に放電・充電を繰り返すことが可能となる。

【0025】

請求項6に係る発明は、電気二重層キャパシタ用セパレータを製造する方法であって、(a) 繊維と、ヒドロゾルを形成し分散した無機化合物とを混合する混合工程と、(b) 前記混合した繊維と無機化合物とを抄紙する抄紙工程と、を備えたことを特徴とする電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法である。

【0026】

このような電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法によれば、繊維と無機化合物とを適宜な手段で混合することにより、繊維と無機化合物とは均一に混合される。その後、抄紙することにより、繊維に無機化合物が均一に分散、添着した電気二重層キャパシタ用セパレータを製造することができる。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態について、図1から図3を適宜参照して詳細に説明する。但し、本発明が以下の実施形態に限定されることはない。

参照する図面において、図1は、本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータを拡大して模式的に示す図面である。図2は、本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータの製造工程を示す工程図である。図3は、本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータを備えた電気二重層キャパシタの一例を示す図面である。

【0028】

[電気二重層キャパシタ用セパレータ]

図1に示すように、電気二重層キャパシタ用セパレータ1（以下、「セパレータ」と略称する）は、アラミド繊維2と、ポリエステル繊維3と、ガラス繊維4

とがバインダ（図示しない）で互いに結合し、さらに、このバインダにより各繊維の表面にシリカ 5（ SiO_2 、ヒドロゾルを形成する無機化合物）が分散した状態で添着して構成されている。シリカ 5 は、微粒子の粒状シリカ 6（粒状無機化合物）を含んで形成されており、粒状シリカ 6 単独からなり各繊維の表面に添着したものや、粒状シリカ 6 が集合し各繊維に添着したものの総称である。

【0029】

（アラミド繊維）

アラミド繊維 2 は、芳香族ポリアミドとも呼ばれ、芳香族基がアミド結合した高分子であり、撥水性と絶縁性を有する材料である。アラミド繊維 2 がセパレータ 1 に含まれることにより絶縁性が好適に向上し、セパレータ 1 を挟んで配置される電極間で漏電が発生しにくくなる。また、アラミド繊維 2 は、フィブリル化した繊維であることが好ましい。

【0030】

また、アラミド繊維 2 は、セパレータ 1 に 40 質量%以上 60 質量%以下含まれることが好ましい。アラミド繊維 2 の含有量が 40 質量%未満であると、セパレータ 1 に形成される最大ポアサイズが大きくなる傾向にあり、絶縁性が低下してしまうからである。一方、アラミド繊維 2 が 60 質量%より多く含まれると、セパレータ 1 の空孔率が減少するため、電解液中のイオン透過量も減少し、セパレータ 1 の内部抵抗が高くなるからである。

ここで、内部抵抗とは、電解液中のイオンがセパレータ 1 内を移動するときに受ける抵抗である。また、空孔率とは、セパレータ 1 の見かけ上の体積に占める繊維の間隙比率を示すものであり、セパレータ 1 を構成する繊維の比重とセパレータ 1 の密度より計算される。

【0031】

したがって、アラミド繊維 2 は、従来公知のものから前記した条件を考慮して、適宜選択して使用することが可能である。例えば、メタ系アラミド繊維であるコーネックス（R）（テイジン社製）、パラ系アラミド繊維であるケブラー（R）（デュポン社製）、トワロン（R）（帝人トワロン社製）等が挙げられる。

【0032】

(ポリエステル繊維)

ポリエステル繊維 3 は、テレフタル酸とエチレングリコールから合成したポリエチレンテレフタレート (PET 繊維) に代表される合成繊維であり、伸縮性と絶縁性を有する材料である。また、ポリエステル繊維 3 は、芳香族環を含むポリエステル繊維 3 であることが、耐熱性に優れているため好ましい。そして、ポリエステル繊維 3 がセパレータ 1 に含まれていることにより、セパレータ 1 の伸縮性を好適に向上することができ、例えば巻回型キャパシタを製造する際に、より多くの荷重をかけて巻くことができるため、セパレータ 1 を容器の形状や、電解液を含んだ際の分極性電極の膨潤に応じて容易に変形させることが可能となる。

【0033】

また、ポリエステル繊維 3 は、繊維度が 0.33 d t e x 以下であることが好ましい。繊維度が 0.33 d t e x より大きくなると、セパレータ 1 に形成される孔径が大きなものとなり絶縁性が悪くなる傾向にあるからである。

さらに、ポリエステル繊維 3 は、セパレータ 1 に 10 質量%以上 30 質量%以下含まれることが好ましい。ポリエステル繊維 3 の含有量が 10 質量%未満であると、セパレータ 1 が伸びにくくなる傾向にあるからである。一方、ポリエステル繊維 3 が 30 質量%より多く含まれると、セパレータ 1 に形成される孔径が大きくなり絶縁性が悪くなる傾向にあるからである。

【0034】

したがって、ポリエステル繊維 3 は、従来公知のものから前記した条件を考慮して、適宜選択することが可能である。例えば、ベクトラン (R) (クラレ社製)、テピルス (R) (帝人社製)、ユニチカエステル (ユニチカファイバー社製)、クラレポリエステル (クラレ社製) 等が挙げられる。

【0035】

(ガラス繊維)

ガラス繊維 4 は、水酸基 ($-OH$) 等を含むシラノール ($Si-OH$) 等の親水性基を有するので、電解液に対して好適な濡れ性を有すると共に、絶縁性と耐熱性を有する材料である。よって、ガラス繊維 4 がセパレータ 1 に含まれることにより、セパレータ 1 の濡れ性は高くなる。

また、ガラス繊維 4 は硬質の材料であるので、セパレータ 1 に含まれることにより、寸法安定性が高くなる。

【0036】

ガラス繊維 4 は、繊維径が $2\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下であると表面積が増加するので濡れ性が向上し、且つポアサイズを小さくできるので漏電しにくくなる。

さらに、ガラス繊維 4 は、セパレータ 1 に 40 質量%以下含まれることが好ましく、20 質量%以上 30 質量%以下の範囲であると、より好ましい。40 質量%より多くなると、セパレータの柔軟性、伸縮性が低下する。したがって、加工性が悪くなる傾向にある。

【0037】

したがって、ガラス繊維 4 は、従来公知のものから前記した条件を考慮して、適宜選択することが可能であり、例えば、EVANITE (EVANITE GLASS FIBER 社製)、マンビル (マンビル社製)、ECS (日本電気硝子社製) 等が挙げられる。

【0038】

(シリカ)

シリカ 5 (ヒドロゾルを形成する無機化合物) は、前記ガラス繊維 4 と同様に、シラノール基を有するので、親水性の高いプロピレンカーボネート等の電解液溶媒に対して、濡れ性が高い材料である。したがって、シリカ 5 が、アラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4 の表面に添着した状態でセパレータ 1 に含まれることにより、セパレータ 1 の濡れ性は高くなる。

【0039】

また、シリカ 5 は、微粒子の粒状シリカ 6 (粒状無機化合物) を含んで形成されている。すなわち、図 1 に示すように、シリカ 5 は、粒状シリカ 6 単独からなり各繊維の表面に添着したものや、複数の粒状シリカ 6 が集合し鎖状または膜状となって各繊維の表面に添着したものを有している。

【0040】

シリカ 5 は、アラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4 の表面に適

宜な間隔で分散して添着している。よって、このシリカ 5 の総表面積は、各繊維の表面積と比して大きくなる。さらに、前記したようにシリカ 5 は、高い親水性を有していることより、セパレータ 1 の濡れ性を好適に向上させる。

【0041】

また、濡れ性の高いシリカ 5 がセパレータ 1 に含まれることにより、ガラス繊維 4 の量を低減することができる。すなわち、電解液に対する濡れ性をそのままにして、シリカ 5 とガラス繊維 4 の量を好適に調整することにより、セパレータ 1 に含まれるガラス繊維 4 の配合量を減少させることができる。例えば、図 1 に示すように、ガラス繊維 4 とポリエステル繊維 3 との結合部分 10 の数は、シリカ 5 を含まない従来のセパレータ 1' における結合部分 10' (図 7 参照) と比較して少なくすることができる。このようにすると、ガラス繊維 4 同士が結合する部分も少なくなる。

したがって、セパレータ 1 は、従来のセパレータ 1' と比較して、柔軟性を有する構造となり、例えば巻回することも容易となり、セパレータ 1 が収納される容器の形状に沿って変形しやすくなる。

【0042】

シリカ 5 は、セパレータ 1 に、1 質量%以上 20 質量%以下含まれることが好ましい。シリカ 5 の質量が、セパレータ 1 の質量に対して 1 質量%より低いと、電解液に対するセパレータ 1 の濡れ性が向上できにくい傾向にあり、一方、20 質量%より高いと隣接するシリカ 5 が互いに接触して塊となってしまう可能性があるからである。

【0043】

粒状シリカ 6 の粒径は、セパレータ 1 を形成する他の繊維、すなわち、アラミド繊維 2、ガラス繊維 3、ポリエステル繊維 4 の繊維径に対して、十分に小さく、1 nm 以上 500 nm 以下の範囲内であることが好ましい。粒状シリカ 6 の直径が 1 nm 未満であると、その表面積が極めて小さいものとなり、セパレータの濡れ性を高めることができない傾向にあるからである。一方、粒状シリカ 6 の直径が 500 nm より大きいと、水溶液中で好適に分散できず、繊維表面への添着むらが生じてしまうからである。さらに具体的に、例えば、最も細かい繊維がア

ラミド繊維 2 であり、その繊維径が $200 \sim 300 \mu\text{m}$ の場合には、粒状シリカ 6 の粒子径は、アラミド繊維 2 の繊維径の約 10 分の 1 程度である 5 nm 以上 30 nm 以下の範囲であることが好ましい。

また、このように粒状シリカ 6 の粒径が十分に小さいと、各繊維の表面に添着しても、繊維自体の伸縮性等の機能を失わずに電解液に対する濡れ性を向上可能であり、さらに、粒状シリカ 6 が集合して、鎖状または各繊維の表面を覆うような膜状のシリカ 5 が形成されても、集合して形成されたシリカ 5 は各繊維径と比べて十分に小さいため、各繊維の機能は失われにくくなるので好ましい。

【0044】

また、セパレータ 1 にガラス繊維 4 とシリカ 5 が含まれることにより、ガラス繊維 4 が単独で含まれた場合と比べて、セパレータ 1 の濡れ性が更に向上することができる。

ここで、シリカ 5 の質量とガラス繊維 4 との質量の合計質量（以下、「合計質量」と略称する）は、セパレータ 1 の質量に対して、 $10 \text{ 質量}\%$ 以上 $50 \text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましい。

合計質量が、 $10 \text{ 質量}\%$ より少ないと、電解液に対するセパレータ 1 の濡れ性が向上できにくい傾向にあり、一方、 $50 \text{ 質量}\%$ より多いとセパレータ 1 の柔軟性、伸縮性が低下する傾向にあるからである。

【0045】

（バインダ）

バインダ（図示しない）は、ガラス繊維 4、ポリエステル繊維 3、アラミド繊維 2 を互いに絡み合った状態で接着して結合し、さらに、シリカ 5 を各繊維の表面に添着するためのものである。本実施形態では、公知であるアクリル樹脂、カチオン系定着補強剤を使用した。アクリル樹脂としては、例えば、スチレンアクリル酸エステル共重合体樹脂、スチレンアクリル酸アルキル共重合体樹脂等が挙げられ、カチオン系定着補強剤としては、ポリアミドエピクロリン樹脂、ポリアミドエポキシ樹脂等を選択することができる。

【0046】

（坪量）

セパレータ 1 の坪量は、 10 g/m^2 以上 50 g/m^2 以下であることが好ましい。ここで、坪量とは、目付量、面密度とも呼ばれるものであり、セパレータ 1 の単位面積当りの質量である。坪量が 10 g/m^2 未満であると、セパレータ 1 を作製するときの生産性、及び電気二重層キャパシタを作製するときの加工性が悪くなる傾向にあり、一方、 50 g/m^2 より大きくなると、セパレータ 1 の厚さが厚くなりすぎてしまう傾向にあり、キャパシタを作製する際の加工性も悪く、キャパシタ容器への収納効率も悪く、内部抵抗値も高くなるからである。

なお、このセパレータ 1 の厚さは、 $15 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下とすることで、絶縁性と内部抵抗値が良好となり、加工性も好適であるので好ましい。

【0047】

[電気二重層キャパシタ用セパレータの作製方法]

次に、電気二重層キャパシタ用セパレータ 1 の作製方法（製造方法）について、図 2 を参照して説明する。

【0048】

（無機化合物添加工程）

適宜な容器 20 に所定量の水 W を張り、水温を所望の温度に保持し、その中にアラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4 を投入する。

それから、シリカ 5（無機化合物）が水を分散媒として分散したシリカゾル 22（ヒドロゾル）をその中に添加する。

但し、各繊維とシリカゾル 22 の添加順序は、これに限定されることなく適宜変更してもよい。

【0049】

また、シリカ 5 を形成し、シリカゾル 22 中に分散する粒状シリカ 6 は、直径が $1 \sim 500 \text{ nm}$ であり、水中に均一に分散していることが好ましい。シリカ 5 は、シリカゾル 22 中のシリカ 5 の濃度により、粒状シリカ 6 単独で、または粒状シリカ 6 が集合し鎖状となって分散している。

このようなシリカゾル 22 としては、従来公知のものから適宜選択して使用することが可能であり、例えば、スノーテックス（R）（日産化学社製）、シリカドール（R）（日本化学工業社製）、クォートロン（R）（扶桑化学工業社製）

などが挙げられる。

【0050】

(混合工程)

それから、攪拌機 21 により、水 W 中で、アラミド繊維 2 とポリエステル繊維 3 と、ガラス繊維 4 と、シリカ 5 とを均一となるように混合する。

そして、各繊維及びシリカ 5 を結合させるために、適宜な量のバインダ（図示しない）を添加し、さらにセパレータ 1 が良好な仕上り面となるように適宜な量の消泡剤（図示しない）を添加する。消泡剤としては、公知であるものから適宜選択して使用することが可能であり、例えば、プロナール（R）（東邦化学社製）、KM（信越シリコン社製）、フォームレス（R）（明成化学社製）等が挙げられる。

【0051】

(抄紙、乾燥工程)

その後、所定時間、攪拌、混合した後、アラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4、シリカ 5 等が混合したスラリーを、例えば手抄機（角型手抄スタンダードマシン、熊谷理器社製）で抄紙する。

そして、抄紙したものを適宜な乾燥装置で乾燥することにより、電気二重層キャパシタ用セパレータ 1 を作製することができる。

【0052】

このように水 W を分散媒として、アラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4 に、シリカゾル 22 を添加することにより、シリカ 5 は、アラミド繊維 2 等と良好に混合できる。したがって、シリカ 5 がアラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3、ガラス繊維 4 の表面に好適な間隔で均一に分散、添着したセパレータ 1 を作製することが可能となる。

【0053】

このようにして作製したセパレータ 1 は、電気二重層キャパシタに好適に使用することができる。

【0054】

[電気二重層キャパシタ]

次に、本発明に係るセパレータを備える電気二重層キャパシタについて、図3を参照して説明する。なお、図3に示す電気二重層キャパシタは、セパレータ及び電極等を巻回した巻回型の電気二重層キャパシタであるが、本発明に係るセパレータが適用可能な電気二重層キャパシタは、これに限定されるものではなく、その他、例えば、積層型、ボタン型等の電気二重層キャパシタに、目的・用途に応じて適宜選択して適用することが可能である。

【0055】

図3に示すように、電気二重層キャパシタ31は、円筒型の容器32と、その容器32内に收容され、本発明に係る帯状のセパレータ47、48により区分された電極巻回体33と、その容器32内に注入された電解液とを主要部として構成されている。

容器32は、加工の容易性、軽量である等の理由から、例えばアルミニウム（合金）により形成されることが好ましい。また、容器32は有底円筒形本体34と、その一端開口部を閉鎖する端子板35とから構成されており、その端子板35に、正端子36と負端子37とが設けられている。

【0056】

電極巻回体33は、正極側の第1帯状電極体39と、負極側の第2帯状電極体40とを有する。

第1帯状電極体39は、アルミ箔よりなる帯状集電体41の両面に、それぞれ帯状の分極性電極eを導電性接着剤で貼付したものであり、両面の分極性電極eにより帯状正極42が構成されている。分極性電極eは、活性炭電極とも呼ばれ、活性炭パウダ、カーボンブラック、テトラフルオロエチレンパウダ等をシート状に成型したものである。また、次に述べる第2帯状電極体40の分極性電極eについても同様である。

第2帯状電極体40は、アルミ箔よりなる帯状集電体44の両面に、それぞれ帯状の分極性電極eを導電性接着剤で貼付したものであり、両面の分極性電極eにより帯状負極45が構成されている。

【0057】

そして、正極側の第1帯状電極体39と、負極側の第2帯状電極体40とは、

本発明のセパレータ 47、48 により区分されている。

本発明のセパレータ 47、48 は、親水性の強いプロピレンカーボネート等の電解液に対して濡れ性が好適であるので、電気二重層キャパシタ 31 は、好適に充電・放電を繰り返すことができる。

【0058】

また、本発明のセパレータ 47、48 は、高温下でも使用に耐えうる耐熱性を持ち合わせているため、電解液を注入する前に十分な乾燥をすることができる。そして、電気二重層キャパシタ 31 内に残存する水分を極めて少ないものにするため、電気二重層キャパシタ 31 は、耐電圧が高く、エネルギー密度も高く、耐久性に優れたものとなる。

さらに、本発明のセパレータ 47、48 は、坪量も軽く、厚さも薄いので、同一体積で電極巻回体 33 を多く収容することができ、大容量とすることができる。

【0059】

さらにまた、本発明のセパレータ 47、48 は、柔軟性を有しているので、容器 32 の形状に沿って、容易に巻回することができる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例に基づいて、本発明に係るセパレータについて、さらに詳細に説明する。但し、以下の実施例により、本発明が限定されることはない。

【0061】

表 1 に、アラミド繊維の配合比を 50 質量%、ポリエステル繊維の配合比を 20 質量%、ガラス繊維の配合比を 20 質量%、シリカを 10 質量% 含み、アラミド繊維とポリエステル繊維とガラス繊維とシリカとで合計 100 質量% となるようにして作製したセパレータ（実施例 1）と、アラミド繊維の配合比を 64 質量%、ポリエステル繊維の配合比を 27 質量%、シリカを 9 質量% 含み、アラミド繊維とポリエステル繊維とシリカとで合計 100 質量% となるようにして作製したセパレータ（実施例 2）と、シリカの含まれない従来のセパレータ（比較例 1：アラミド繊維 50 質量%、ポリエステル繊維 20 質量%、ガラス繊維 30 質量%

%、比較例 2：アラミド繊維 70 質量%、ポリエステル繊維 30 質量%) の各物性値を示す。

そして、図 5 に保液率と引張伸度との関係を示す。なお、図 5 において、「1」は実施例 1、「2」は実施例 2 を示し、「(1)」は比較例 1、「(2)」は比較例 2 を示し、その他の実施例、比較例と合わせて示す。

【0062】

なお、実施例 1、2 及び比較例 1、2 に使用したアラミド繊維は、代表繊維径が $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、代表繊維長が $0.5 \sim 0.6 \text{ mm}$ である。実施例 1、2 及び比較例 1、2 に使用したポリエステル繊維は、繊維径が 0.11 d t e x 、繊維長が 3 mm である。実施例 1 及び比較例 1 に使用したガラス繊維は、繊維径が $0.8 \mu\text{m}$ である。また、坪量は 20 g/m^2 で一定とし、厚さは約 $60 \mu\text{m}$ となるようにした。

さらに、実施例 1 を作製するために使用したシリカゾルは、シリカゾル中における粒状シリカの粒子径が、BET 法により $10 \sim 20 \text{ nm}$ であるものを使用した。

【0063】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
配合比	アラミド繊維 (質量%)	50	64	50	70
	ポリエステル繊維 (質量%)	20	27	20	30
	ガラス繊維 (質量%)	20	0	30	0
	シリカ (質量%)	10	9	0	0
物性値	坪量 (g/m ²)	20	20	20	20
	厚さ (μm)	60	55	60	60
	ポアサイズ・最大 (μm)	3.2	3.3	4.1	3.2
	引張強度 (N/15mm)	7.6	6.9	8.4	10.2
	引張伸度 (%)	2.9	3.8	3.1	5.3
	灰分 (%)	26.9	-	27.9	0.448
	保液率 (%)	650	590	640	560
	内部抵抗 (Ω)	0.82	-	0.93	1.18
	電圧維持率 (%)	91	-	90	-

【0064】

なお、表 1 に示すセパレータ 1 の各物性値の測定において、坪量の測定は、「JIS P 8124」に準拠して行った。

厚さの測定は、「JIS P 8118」に準拠して行った。厚さは、薄い方が、容器等に大量に収容できるので好ましい。

引張強度及び引張伸度の測定は、「JIS P 8113」に準拠して行った。引張強度、引張伸度は、それぞれ高い方が加工性が良好であるので好ましい。

灰分の測定は、「JIS P 8128」に準拠して行った。測定値は、セパレータに含まれるガラス繊維とシリカの総量に相当する。

【0065】

ポアサイズの測定については、バブルポイント法で測定した。

バブルポイント法とは、図 4 に示すように、公知であるポロメータ 50 のジグ

51、52で、試験体であるセパレータ53をOリング等のパッキン54を介して挟持し、上空洞部55に水等の液体を満たした状態で、下空洞部56に気体を注入し、この気体がセパレータ53を通過することにより生じる泡をポロメータ50 (Automated Perm Porometer、米国 Porous Materials社製) で確認して、泡として液面に達したときの気体の圧力と液面の表面張力により、セパレータ53のポアサイズを算出するものである。

最大ポアサイズは小さい方が、セパレータ53の絶縁性が高くなり、電極間の漏れ電流を小さくすることができるので好ましい。

【0066】

保液率の測定には、一定面積に切り出したセパレータの重量 (W_1) を測定し、プロピレンカーボネートに四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させ調製した電解液中に浸漬した後、ピンセットで該試料を取り出し、一定時間、吊るして放置した。そして、放置後、このセパレータの重量 (W_2) を測定し、次の式 (1) により、保液率 (%) を求めた。

$$\text{保液率 (\%)} = 100 \times [(W_2 - W_1) / W_1] \cdots (1)$$

保液率は高い方が、内部抵抗が低くなる傾向にあるので好ましい。

【0067】

内部抵抗の測定には、電極として、粒状活性炭、カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレンを混ぜて練り上げたもの、集電極としてアルミ箔、セパレータとして、本発明の実施例、または、従来品の比較例、電解液としてプロピレンカーボネートに四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを溶解させたものを用意した。次いで、これら材料を各セパレータ毎に、アルミニウム製ジグ内に収納してコインセル型の電気二重層キャパシタを作製した後、それらの内部抵抗を測定した。内部抵抗は低い方が、電気二重層キャパシタのエネルギーロスが小さくなるので好ましい。

【0068】

電圧維持率の測定には、内部抵抗を測定したコインセル型の電気二重層キャパシタに正負極間の電位差 (V_1) が一定になるまで充電を行った後、一定時間絶

緑状態で放置した後の正負極間の電位差 (V_2) を測定して、充電直後の電位差との比 (V_2/V_1) を百分率で表した。

電圧維持率は高い方が、電気二重層キャパシタのエネルギーロスが小さくなるので好ましい。

【0069】

(実施例 1 の作製方法)

ここで、実施例 1 に係るセパレータの製造方法について、具体的に説明する。
なお、比較例に係るセパレータの製造方法も同様であるのでその説明は省略する。

【0070】

適宜な容器に水 1.5 L 張り、水温を 45℃以下に保ち、その中にアラミド繊維を 5.0 g を投入し、続いてガラス繊維を 2.0 g 投入し、攪拌した後にポリエステル繊維を 2.0 g 投入し攪拌した。

それから、シリカゾルをシリカの固形質量が 1.0 g となるように加えた後、さらに攪拌した。

その後、これを攪拌容器に移し、バインダと消泡剤を各 0.5 g 添加して攪拌した。

【0071】

そして、アラミド繊維、ポリエステル繊維、ガラス繊維と、シリカゾル等が混合したスラリーを抄紙し、乾燥した後、坪量 20 g/m²、厚さ 60 μm のセパレータを作製した。

【0072】

表 1 によれば、シリカが配合された実施例 1 は、比較例 1、2 に対して保液率が高く、内部抵抗が低く、また、電気維持率が高いことにより、電解液に対する濡れ性が好適に向上していることがわかる。

また、表 1 の保液率と引張伸度に着目し、図 5 を参照すると、比較例におけるガラス繊維を増加させる方法（比較例 2 → 比較例 1）では、ガラス繊維の配合の増加にともなって引っ張り伸度が著しく低下しているにも関わらず、保液率の増加には限界値（約 640 質量%）があると推定されるが、実施例では、シリカの

添加に伴う引張強度の低下は最小限に抑えながら、保液率は増加しており、限界値もない。

また、表1、図5によれば、比較例2のアラミド繊維及びポリエステル繊維の一部がシリカに置き換えられた実施例2は、比較例2に対して、保液率が高いことがわかる。これより、ガラス繊維を配合しない場合でも、シリカが配合されたことにより、電解液に対する濡れ性が向上したことがわかる。

さらに、表1によれば、比較例1のガラス繊維の一部をシリカに置き換えた実施例1の引張強度は、大きく低下していないことがわかる。

以上より、ガラス繊維等の濡れ性が好適な繊維を配合したセパレータは、シリカをさらに配合する、または置き換えることにより、引張伸度及び引張強度の低下を抑えつつ、セパレータの保液率が向上させることが可能である。

すなわち、本発明に係るセパレータは、引張強度の低下を最小限に抑えつつ、好適な濡れ性を確保できるセパレータであることがわかる。

【0073】

以上、本発明の好適な実施形態について一例を説明したが、本発明は前記実施形態に限定されず、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、適宜変更が可能である。

【0074】

前記した実施形態では、セパレータ1を構成する繊維はアラミド繊維2、ポリエステル繊維3、ガラス繊維4としたが、繊維の組み合わせ、種類は、これに限定されることはなく、その他の組み合わせとして例えば、アラミド繊維2とポリエステル繊維3を選択し、その表面にシリカ5を添着したセパレータ1であつてもよいし、その他の種類として例えば、セルロースにシリカ5を添着したセパレータ1であつてもよい。

【0075】

前記した実施形態では、ヒドロゾルを形成する無機化合物として、シリカ5を単独で使用したが、その他に例えば、アルミナ (Al_2O_3) を使用してもよいし、また、シリカ5とアルミナを組み合わせで使用してもよい。

アルミナを使用する場合は、アルミナゾルを使用することにより可能であり、アルミナゾルとしては、例えば、アルミナゾル（日産化学社製）等が挙げられる

【0076】

前記した実施形態では、混合中のアラミド繊維2、ポリエステル繊維3、ガラス繊維4に、シリカゾル22を添加して、混合し、湿式抄紙することにより、シリカ5を表面に添着させる電気二重層キャパシタ用セパレータ1の製造方法としたが、その他に例えば、アラミド繊維2、ポリエステル繊維3、ガラス繊維4を含んで形成されたセパレータ1を作製した後、このセパレータ1の表面にシリカゾル22を例えば刷毛を用いて塗布することにより、シリカ5を添着させて、セパレータ1を製造してもよいし、シリカゾル22中にセパレータ1を含浸することによりシリカ5を添着する含浸添着方法により行ってもよい。

【0077】

ここで、セパレータをシリカゾルに含浸させてシリカを添着する含浸添着方法について、具体的に説明する。

抄紙機で抄紙した原紙となるセパレータ（以下これを「原紙セパレータ」という）を、1%～40%質量濃度のシリカゾルを満たした含浸槽に含浸後、相互に圧着して回転する2本のロール間を通して、余分なシリカゾルを絞り、セパレータへシリカの付着量を固形分量で1質量%～20質量%に調整後、100℃～150℃で乾燥する。このようにして得られたセパレータは、通常の製紙法で製造した原紙セパレータをそのまま用いることができるので、製造効率に優れている。

【0078】

続いて、さらに具体的に説明すると、アラミド繊維の配合比を50質量%、ポリエステル繊維の配合比を20質量%、ガラス繊維の配合比を30質量%となるようにして、抄紙機で抄紙した坪量14.9 g/m²の原紙セパレータを、5質量%濃度のシリカゾルを満たしたパレット（含浸槽）に含浸後、2本のロール間を通し、余分なシリカゾルを絞り、約100℃の蒸気乾燥板で乾燥させて、シリカ付着量11%、坪量16.5 g/m²のセパレータを得た。これを実施例3とし、その物性値について、原紙セパレータと合わせて表2に示す。

【0079】

【表 2】

		原紙セパレータ	実施例 3
配合比	アラミド繊維 (質量%)	50	45
	ポリエステル繊維 (質量%)	20	18
	ガラス繊維 (質量%)	30	27
	シリカ (質量%)	0	10
物性値	坪量 (g/m ²)	15	17
	厚さ (μm)	35	36
	孔径・最大 (μm)	2.3	2.5
	引張強度 (N/15mm)	10.8	14.7
	引張伸度 (%)	3.2	2.0

【0080】

【発明の効果】

本発明によれば、電解液に対する濡れ性が好適であり、且つ、柔軟性を有し、引張伸度の低下を最小限に抑えられる電気二重層キャパシタ用セパレータ、及びこれを備えた電気二重層キャパシタ、並びに電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータを拡大して模式的に示す図面である。

【図 2】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータの製造工程を示す工程図である。

【図 3】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータを備えた電気二重層キャパシ

タの一例を示す図面である。

【図 4】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータのポアサイズの測定方法を説明する図面である。

【図 5】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用セパレータの保液率を引張伸度との関係を示したグラフである。

【図 6】

電気二重層キャパシタを模式的に示す図面である。

【図 7】

従来の電気二重層キャパシタ用セパレータを拡大して模式的に示す図面である。

【符号の説明】

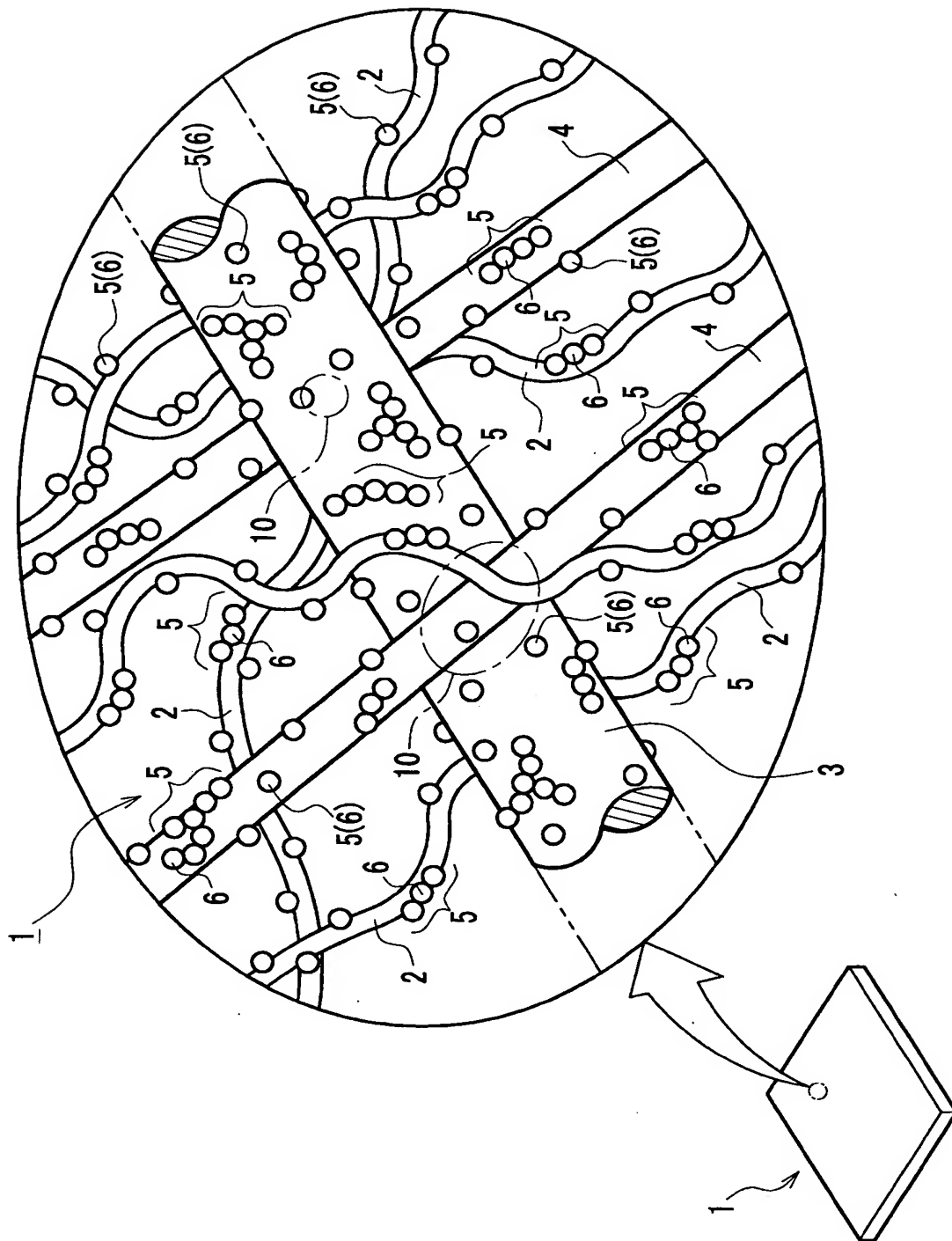
- 1、47、48 電気二重層キャパシタ用セパレータ
- 2 アラミド繊維
- 3 ポリエステル繊維
- 4 ガラス繊維
- 5 シリカ
- 6 粒状シリカ
- 10 結合部分
- 21 攪拌機
- 22 シリカゾル
- 31 電気二重層キャパシタ
- 32 容器
- 33 電極巻回体
- 34 有底円筒形本体
- 35 端子板
- 36、37 端子
- 39 第1帯状電極体

4 0 第 2 帯状電極体
e 分極性電極

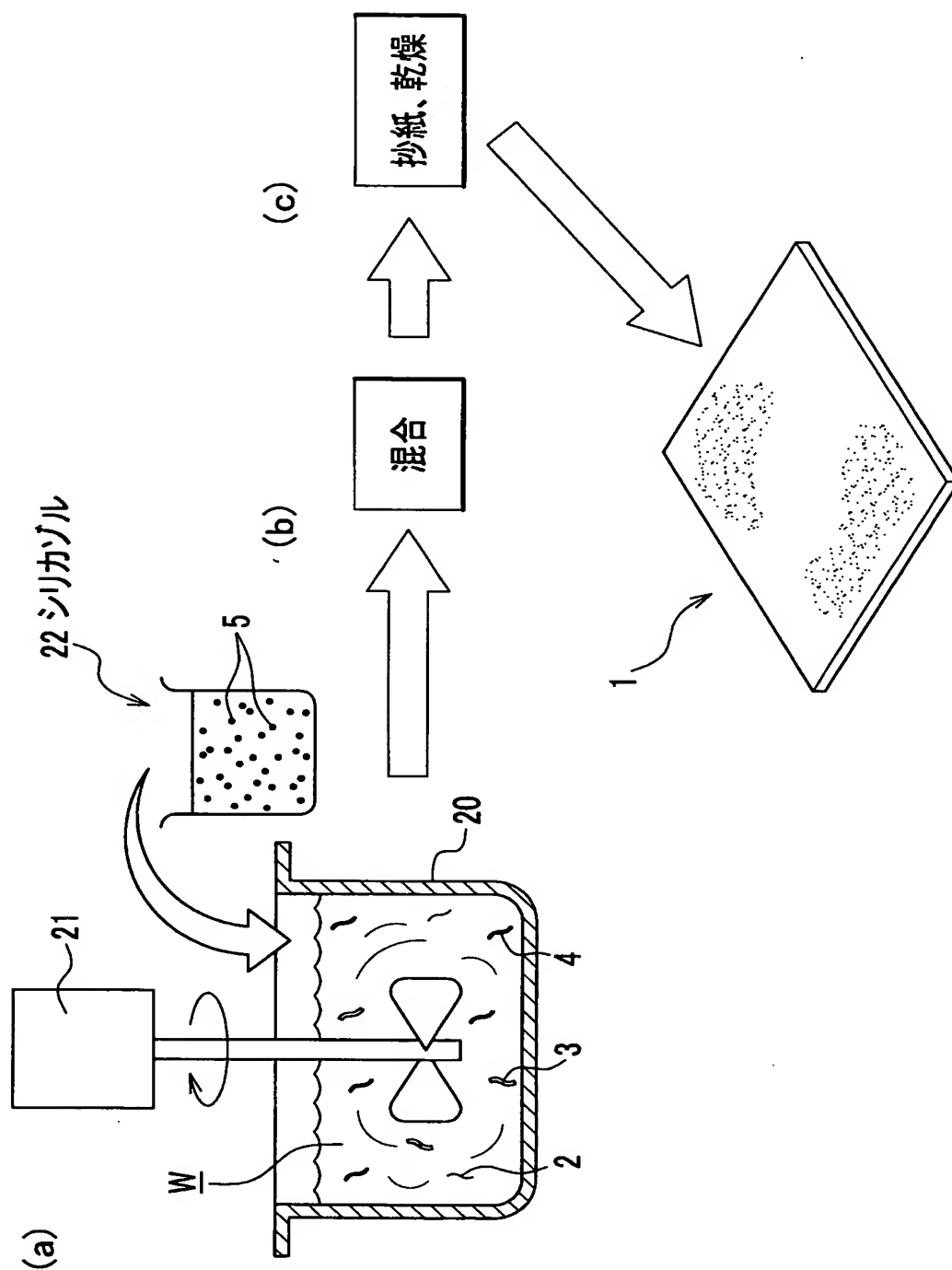
【書類名】

図面

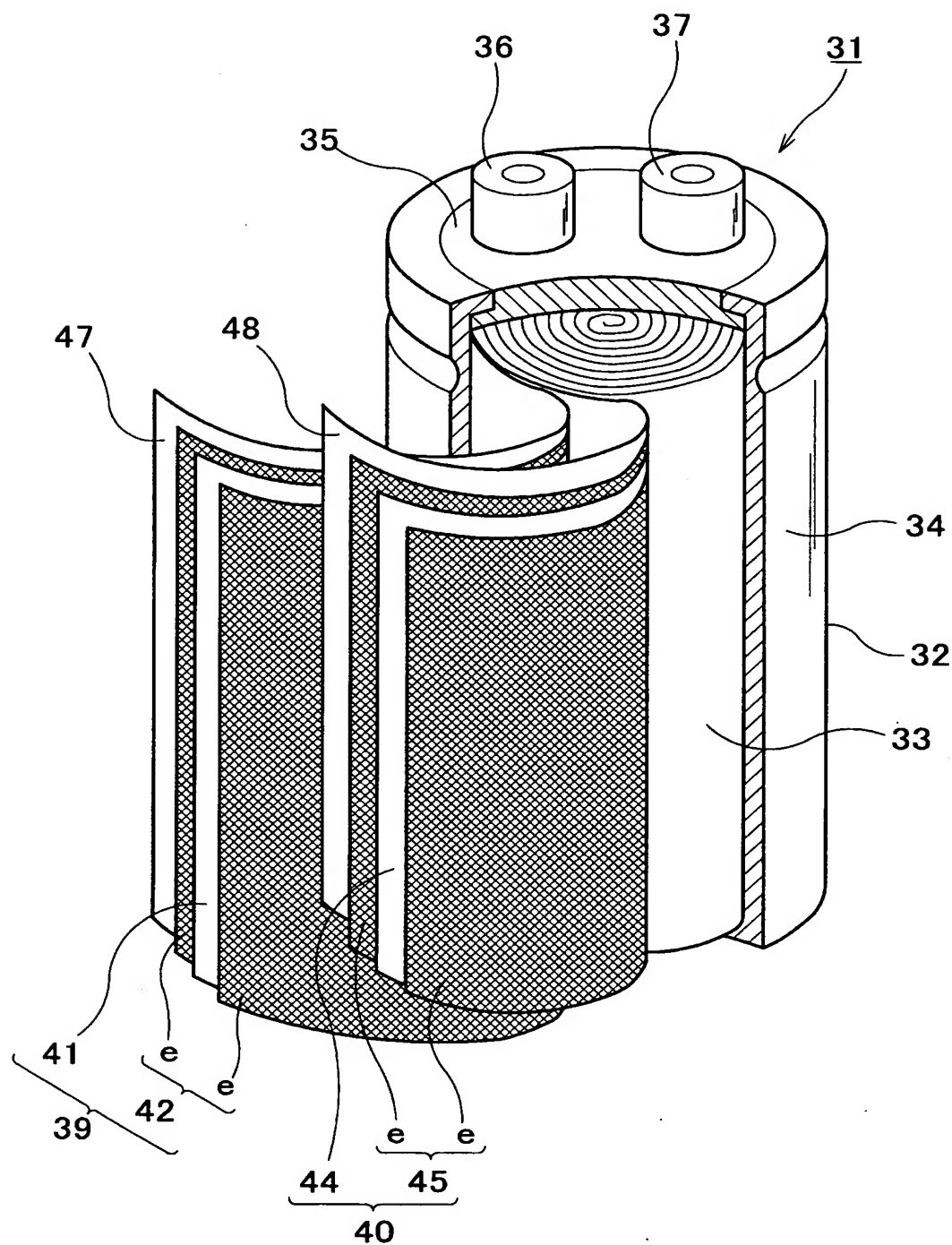
【図 1】



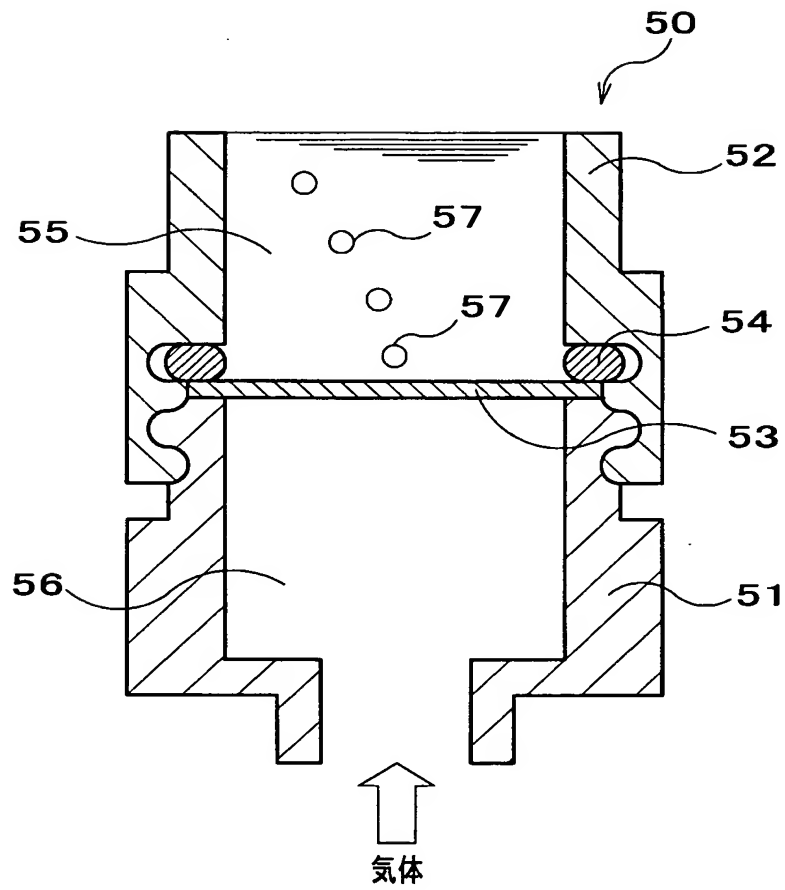
【図 2】



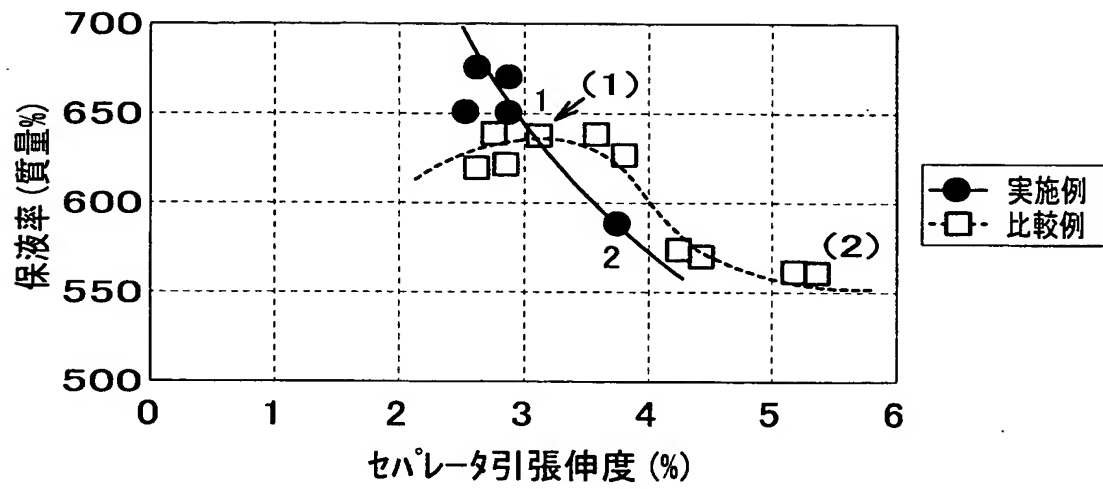
【図 3】



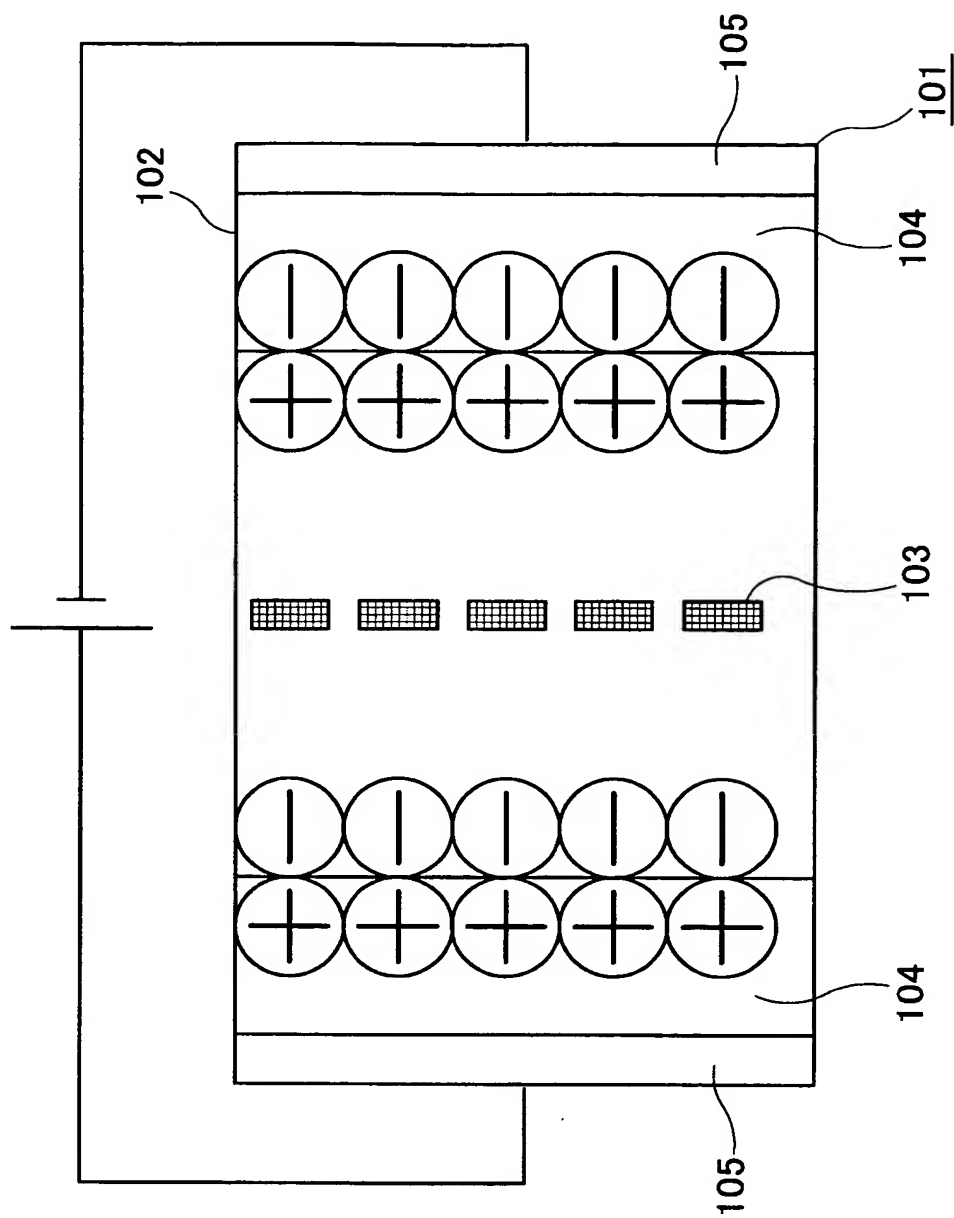
【図 4】



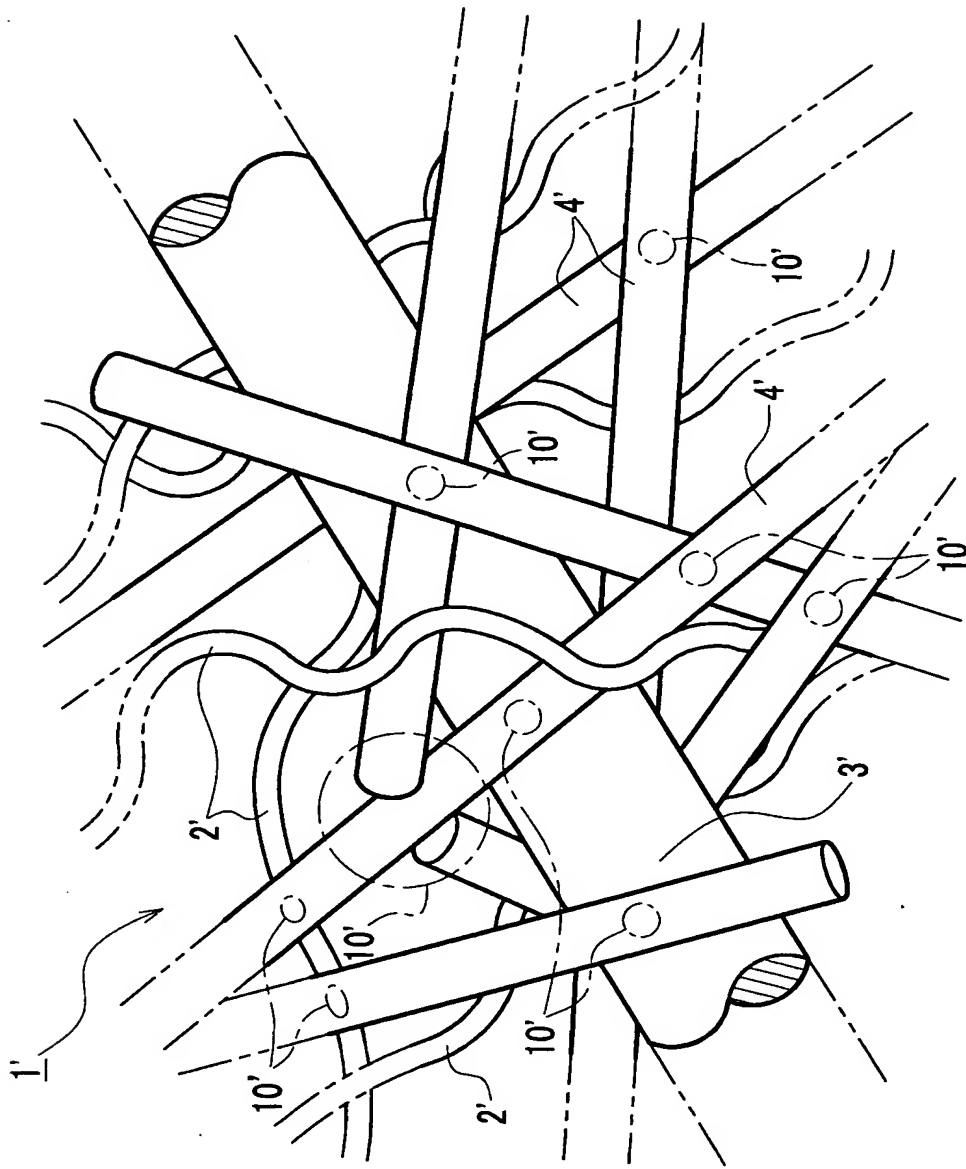
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解液に対する濡れ性が好適であり、且つ、柔軟性を有する電気二重層キャパシタ用セパレータ、及びこれを備えた電気二重層キャパシタ、並びに電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法を提供する。

【解決手段】 アラミド繊維 2 と、ポリエステル繊維 3 と、ガラス繊維 4 と、各繊維の表面に添着され粒子径が 1 n m 以上 5 0 0 n m 以下である粒状シリカ 6（粒状無機化合物）を含有するシリカ 5（ヒドロゾルを形成する無機化合物）とを含み、シリカ 5 とガラス繊維 4 との合計が 1 0 質量%以上 5 0 質量%以下である電気二重層キャパシタ用セパレータ 1、及びこれを備えた電気二重層キャパシタである。

また、アラミド繊維 2、ポリエステル繊維 3 及びガラス繊維 4 と、シリカゾル 2 2 とを混合する混合工程と、この混合物を抄紙する抄紙工程とを備えた電気二重層キャパシタ用セパレータの製造方法である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 4 6 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 1 2 0 9]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 4 月 1 日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都豊島区池袋 3 丁目 1 番 2 号
氏 名 株式会社 マーレ テネックス

特願 2 0 0 3 - 1 4 6 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 3 2 6]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 9 月 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

氏 名 本田技研工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 1 4 6 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 6 4 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

徳島県徳島市東大工町 3 丁目 1 6 番地

氏 名

阿波製紙株式会社